I. Über einige Abkömmlinge des Benzylmercaptans und ihre Bedeutung für Kondensationsreaktionen mit der CO=Gruppe.

II. Carbaminthiolsäuren als Pseudosäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 8. Juli 1904

von

Laurenz Waters

aus Amern St. Anton (Niederrhein).

München, 1905.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

I. Über einige Abkömmlinge des Benzylmercaptans und ihre Bedeutung für Kondensationsreaktionen mit der CO=Gruppe.
II. Carbaminthiolsäuren als Pseudosäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 8. Juli 1904

von

Laurenz Waters
aus Amern St. Anton (Niederrhein).

München, 1905.
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549027_0130

Meinem lieben Onkel und Vormund

und dem

Andenken meiner teuren Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn

Obermedizinalrat, Hofrat Prof. Dr. A. Hilger,

für das Wohlwollen und Interesse, welches er stets meinem Studium und auch vorliegender Arbeit entgegenbrachte, sowie Herrn Dr. phil. B. Pfyl, unter dessen speziellen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Theoretischer Teil 7
Experimenteller Teil 19
I. Thiolcarbaminsäure-Ester 19
A. (Allgemeine Darstellungsweise) 19
B. Verhalten der Thiolcarbaminsäure-Ester 25
Thiolcarbaminsäure-Ester als Pseudosäure 25
Verhalten der Thiolcarbaminsäure-Ester beim Erhitzen . . 27
II. Die Mercaptane 29
Die Zinkmercaptide 29
(Allgemeine Darstellungsweise) 29
Kondensationsversuche der Zinkmercaptide mit Aldehyden und Ketonen 34
Kondensationsversuch des Benzylmercaptans mit Dextrose 37

Theoretischer Teil.

Unter den zahlreichen Kondensationsreaktionen der Aldehyde und Ketone dürfte wohl kaum eine so überaus glatt verlaufen, wie diejenige von Mercaptanen mit Aldehyden. Die Reaktion würde jedenfalls zur Unterscheidung, Abscheidung und Trennung der Aldehyde und Ketone von anderen Körpern eine viel ausgedehntere Anwendung finden, wenn nicht äusserst unangenehme Umstände ihren Wert beeinträchtigten.

Ich meine vor allem den furchtbaren Mercaptan-Geruch, dann die wenig günstigen physikalischen Eigenschaften der Mercaptale und Mercaptole, die sich ja meistenteils als Öle abscheiden.

Emil Fischer[1]) übertrug die Reaktion auch auf kompliziertere Aldehyde und Ketone, nämlich auf die Zuckerarten. Die mit diesen entstehenden Kondensationsprodukte sind zwar fest und kristallisiert, z. B. Glucosebenzylmercaptal etc.; aber hier leidet die Reaktion wieder an dem Übelstande, dass in stark salzsaurer Lösung gearbeitet werden muss, wobei natürlich eine Hydrolyse der Polysaccharide eintritt.

Zweck meiner Arbeit war nun, alle diese Misstände möglichst zu beseitigen. Den unausstehlichen Mercaptan-Geruch zu umgehen, erschienen mir zwei Wege als besonders geeignet. Ich brachte zuerst solche Körper auf einen Überschuss von Aldehyd oder Keton zur Einwirkung, welche in statu nascendi Mercaptan entwickeln; trat

[1]) Emil Fischer, Berliner Berichte. 29. I. 551.

Kondensation ein, so belästigte der charakteristische Mercaptal- bezw. Mercaptol-Geruch nicht mehr, blieb sie aus, so vernichtete ich sofort das entstandene Mercaptan durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Zweitens versuchte ich Derivate der Mercaptane darzustellen, d. h. ich beschwerte sie mit Gruppen, um ihre Flüchtigkeit zu vermindern, wodurch der Geruch verschwand oder wenigstens abnahm. So gelangte ich auf beiden Wegen zu gleich wertvollen positiven Resultaten.

Es war zu erwarten, dass die Kondensationsprodukte aus den Substitutionsprodukten der Mercaptane, welch' letztere selbst einen höheren Siedepunkt besitzen, nunmehr auch feste Körper darstellen würden. Und in der Tat erhielt ich Verbindungen, die sehr schön kristallisierten, z. B. Aceton-para-Nitrobenzylmercaptol.

Um Mercaptan in statu nascendi zu erhalten, schien mir zunächst der Weg über die Zinksalze geeignet. Ich habe mich bemüht, aus selbst dargestellten und aus käuflichen Mercaptanen Zinksalze zu bereiten, die jedoch von Sulfiden, Disulfiden und schleimigen Beimengungen nicht zu trennen waren, wodurch den betreffenden Mercaptiden der unangenehme Geruch beständig verblieb. Erfreulichere Resultate erzielte ich, als ich den Benzylthiolcarbaminsäure-Ester

$$CO\begin{cases} NH_2 \\ SCH_2C_6H_5 \end{cases}$$

, von Werner[1]) dargestellt, und dessen Derivate, welche ich selbst darstellte, zum Ausgangspunkt meiner weiteren Untersuchungen machte.

Diese Ester können auf die verschiedenste Weise in statu nascendi Mercaptan liefern, so beim Kochen mit wässeriger und alkoholischer Salzsäure, beim Erhitzen für

[1]) Werner, Journ. of Chemical Society. 57. 292.

sich und besonders vorteilhaft und fast quantitativ beim Erhitzen im Vacuum. Ferner finde ich, dass schon beim Kochen der Benzylthiolcarbaminsäure-Ester mit Zinkacetat in alkoholischer Lösung die betreffenden Zinkmercaptide direkt entstehen. Diese Zinksalze reagieren nicht nur überaus glatt, in alkoholischer Salzsäure gelöst, mit Aldehyden und Ketonen, sie haben auch den fürchterlichen Mercaptan-Geruch vollständig verloren. Sogar das Zinkbenzylmercaptid lässt sich ohne Belästigung zu Reaktionen verwenden, die anderen Mercaptide riechen überhaupt nur schwach und absolut nicht auf die Entfernung.

Diese Zinkmercaptide lieferten mir bei der Zersetzung mit wässeriger Salzsäure auch sofort die entsprechenden Mercaptane in reinem kristallisiertem Zustande. Die Derivate von Benzylmercaptan haben, wie vorauszusehen, entweder gar keinen Geruch mehr, z. B. p-Nitrobenzylmercaptan oder sie sind in dieser Beziehung auf die Entfernung in keiner Weise wahrnehmbar und selbst in der Nähe erträglich.

So war mir eine verhältnismässig einfache und bequeme Darstellungsweise der Mercaptide bezw. der Mercaptane gelungen, die vollständig frei ist von den bisher unvermeidlichen Übelständen.

Nicht zum Ziele kam ich bei den Versuchen, die Salzsäure bei der Kondensation von Mercaptan mit Zucker auszuschliessen. Unter den verschiedensten Bedingungen liess ich wasserentziehende Mittel auf die Körper einwirken, fand aber immer wieder das Ausgangsmaterial unverändert. Daraus schloss ich, dass der Salzsäure bei dieser Kondensation eine ganz besondere Funktion zuzuschreiben ist. Die Salzsäure kann entweder eine H—OH-Addition an die $=C=O$-Gruppe, also $=C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$, das ist eine Hydratisierung bewirken oder sich selbst anlagern unter Bildung von $=C\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$. Dass sowohl

$= C\begin{smallmatrix}-OH\\-OH\end{smallmatrix}$ als auch $= C\begin{smallmatrix}-OH\\-Cl\end{smallmatrix}$ leichter reagieren, lässt sich wohl verstehen. Anderseits musste die Anwendung von wasserentziehenden Mitteln der Hydratisierung entgegenwirken, und es ist daher das negative Resultat meiner Versuche unschwer zu erklären.

Grosses Interesse beanspruchen die Thiolcarbaminsäure-Ester und ihre von mir dargestellten Derivate.

Die Thiolcarbaminsäure-Ester werden dargestellt durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure oder von alkoholischer Salzsäure auf die entsprechenden Rhodanide. Die Reaktion beruht auf einer Wasseranlagerung und lässt sich zwanglos durch folgende Formulierung erklären:

$$R-S-C\equiv N + HOH = R-S-C\begin{smallmatrix}\diagup NH\\ \diagdown OH\end{smallmatrix} \quad \text{oder}$$

$$R-S-C\equiv N + HOH = R-S-C\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{smallmatrix}$$

Bei aliphatischen Rhodaniden werden durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure hauptsächlich Dithiokohlensäure-Ester abgeschieden. Diese Dithiokohlensäure-Ester sind als sekundäre Reaktionsprodukte aufzufassen.

$$\text{I.}\quad C\begin{smallmatrix}\diagup \boxed{S-R\quad H}OH\\ =O \qquad + \\ \diagdown \underline{NH_2\qquad HOH}\end{smallmatrix} = C\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ =O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix} + R-S-H + NH_3$$

$$\text{II.}\quad C\begin{smallmatrix}-S-R\\ -N\end{smallmatrix} + R-S-H = C\begin{smallmatrix}\diagup SR\\ \diagdown NH\\ \diagdown SR\end{smallmatrix}$$

$$\text{III.}\quad C\begin{smallmatrix}\diagup SR\\ \diagdown NH\\ \diagdown SR\end{smallmatrix} + H_2O = C\begin{smallmatrix}\diagup SR\\ \diagdown O\\ \diagdown SR\end{smallmatrix} + NH_3$$

(Dithiokohlensäure-Ester).

Ich versuchte sowohl mit Benzylrhodanid als auch mit para-Nitrobenzylrhodanid durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure die Thiolsäure-Ester darzustellen. Die dabei abgeschiedenen Öle entsprachen nicht den von mir gesuchten Estern; ich habe sie, da sie dem Zweck meiner Arbeit fernlagen, nicht weiter untersucht. Sie mögen höchst wahrscheinlich eben der Hauptsache nach aus Dithiokohlensäure-Estern bestehen.

Günstige Ausbeute erhielt ich bei der Darstellung der Thiolcarbaminsäure-Ester nach Pinner[1]) durch Einleiten von trockener Salzsäure in die alkoholische Lösung der betreffenden Rhodamide.

Das merkwürdige und hochinteressante Verhalten aller Thiolcarbaminsäure-Ester führt mich zu dem Schluss, dieselben als Pseudosäuren anzusprechen.

Ich schreibe diesen Estern folgende in Übereinstimmung mit ihrer Darstellung stehende Formeln zu:

Die Thiolcarbaminsäure-Ester reagieren also neutral. Bei Zusatz von Alkali verschwindet die alkalische Reaktion zuerst schnell, dann immer langsamer. Fügt man nun zu der Lösung der neutralen Salze Säure, so verschwindet auch die saure Reaktion zuerst ziemlich rasch, dann sehr langsam.

Werden ferner die alkoholischen Lösungen der Thiolcarbaminsäure-Ester mit alkoholischer Lösung von Quecksilberchlorid, Bleiacetat, Zinkacetat oder Silbernitrat versetzt, so bleibt die Mischung etwa fünf Minuten klar, plötzlich erfolgt eine starke Abscheidung von Metallsalzen, womit der Moment der Umlagerung eingetreten zu sein scheint.

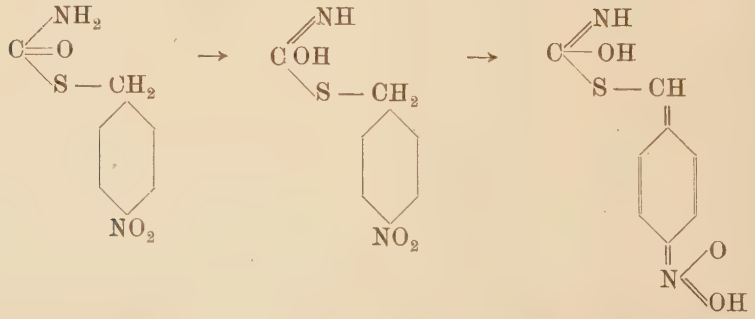
---

[1]) Pinner. Berliner Berichte. 14. 1082.

Schüttelt man die neutrale wässrige Lösung der Alkalisalze der Thiolcarbaminsäure-Ester mit Äther, so reagiert dieser einen Moment sauer, dann neutral, während das Wasser nach dem Ausäthern eine alkalische Reaktion angenommen hat.

Theoretisch besonders interessant ist speziell das Verhalten des p-Nitrobenzylthiolcarbaminsäure-Esters. Setzt man nämlich zu der neutralen alkoholischen Lösung dieses Körpers Alkali, so tritt immer zuerst eine schwache Gelbfärbung ein, die aber sofort verschwindet. Man kann bei weiterem Alkalizusatz einen Punkt festsetzen, bei welchem diese Färbung bestehen bleibt. Während die Lösung vorher trotz Alkalizusatzes neutrale Reaktion gegen Lakmus und Curcuma zeigte, reagiert sie nunmehr gegen diese alkalisch, aber noch vollkommen neutral gegen Phenolphtalein. Fährt man mit dem Zusatz von Alkali fort, so tritt ein Moment des Farbenumschlags von Phenolphtalein ein. Man hat bis zur alkalischen Reaktion gegenüber Lakmus und von hier zur alkalischen Reaktion gegenüber Phenolphtalein ziemlich genau dieselbe Menge, ein Zehntel-Normal-Kalilauge gebraucht und zwar je ein Molekül KOH auf ein Molekül Ester.

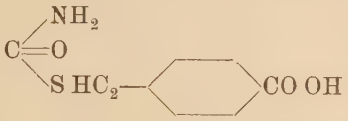
Dieses merkwürdige Verhalten findet in folgenden Formeln seinen Ausdruck.



Ich glaube also, das Vorhandensein einer, wenn ich so sagen darf — Doppelpseudosäure — konstatiert zu haben,

d. h. einer Säure, welche ein der Umlagerung fähiges, „wackeliges“ System zweimal aufweist.

Besondere Berücksichtigung verdient auch das Verhalten des para-Carboxylbenzylcarbaminthiolsäure-Esters.



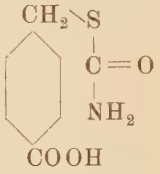
Obwohl der ganze Komplex in para-Stellung zur Carboxylgruppe an und für sich in keiner Weise einen alkalisierenden, sondern eher einen acidifizierenden Einfluss ausüben sollte auf die CO OH-Gruppe, so reagiert der Körper trotzdem gegen Lakmus neutral, während Benzoësäure damit stark sauer reagiert.

Der Charakter des Körpers als Pseudosäure gibt sich mit Lakmus deutlich kund, jedoch verschwindet jedesmal die saure oder alkalische Reaktion äusserst langsam, d. h. die Umlagerung geht hier bei dem Carboxylderivat am langsamsten vor sich.

Die Carboxylgruppe CO OH gibt sich aber trotzdem zu erkennen bei der Titration mit Phenolphtalein, indem ich bedeutend mehr ein Zehntel-Normal-Alkali gebrauchte als einem Molekül Ester entspricht. Ausserdem verschwindet die alkalische Reaktion nicht langsam wie bei Lakmus, sondern sehr schnell. Die Erklärung ist darin zu suchen, dass zuerst die Carboxylgruppe neutralisiert wird, die nur gegenüber Lakmus neutrale Reaktion zeigt, aber Phenolphtalein gegenüber sauer reagiert; erst dann kommt das Pseudosystem an die Reihe und jetzt findet sehr langsame Einwirkung statt, wie auch mit Lakmus konstatiert wurde.

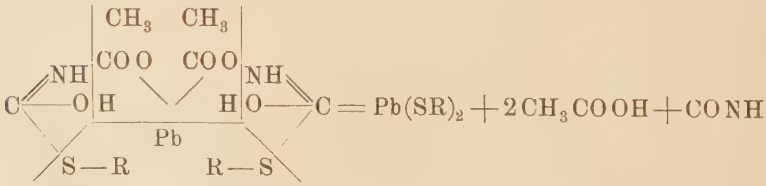
Nun ist die Frage: Warum reagiert der p-Carboxylbenzylthiolcarbaminsäure-Ester gegenüber Lakmus nicht in analoger Weise wie Benzoësäure sauer?

Der Grund hiefür wird wohl in der räumlichen Annäherung der NH_2- und CO OH-Gruppe zu suchen sein, wie aus folgender Formulierung hervorgeht.



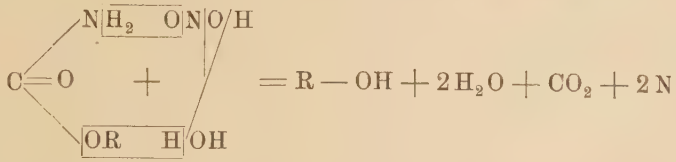
Während nun mit allen Thiolcarbaminsäure-Estern in der Kälte durch Metallsalze, wie bereits angeführt, nach einiger Zeit Niederschläge entstehen, welche als Metallsalze der Thiolcarbaminsäure aufzufassen sind, entstehen in der Wärme die zugehörigen Mercaptide. Besonders schön und charakteristisch ist hier der Übergang in Verbindungen mit Bleisalzen zu sehen. Setzt man zu einer Thiolcarbaminsäurelösung alkoholische Bleiacetatlösung, so entsteht in der Kälte nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag: setzt man jedoch die Bleiacetatlösung in der Wärme zu und erhitzt noch kurze Zeit, so tritt sofort die allen Bleimercaptiden charakteristische gelbe Farbe auf.

Bei der Bildung dieser Mercaptide erklärt man sich die Reaktion am besten nach folgender Formulierung:

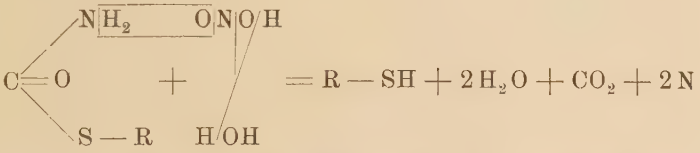


Cyanursäure und Ammoniak lassen sich leicht nachweisen.

Thiele[1]) hatte durch Einwirkung salpetriger Säure auf die den Carbaminthiolsäure-Estern entsprechenden Carbaminsäure-Ester die betreffenden Alkohole gewinnen können.



In derselben Weise hoffte ich bei Einhaltung grösster Kälte und Vermeidung von Nitrit-Überschuss zu Mercaptanen zu gelangen.



Bei meinen Versuchen trat absolut keine Veränderung ein, der Ester wurde fast quantitativ zurückgewonnen.

Mit diesen Versuchen wäre natürlich das interessante Verhalten der Thiolcarbaminsäure-Ester noch lange nicht erschöpfend behandelt; da aber ein weiteres Studium derselben dem Zwecke meiner Arbeit fern liegt, so will ich mich damit begnügen, den Charakter derselben als Pseudosäuren festgelegt zu haben.

Hier mögen noch einige Bemerkungen über das von mir dargestellte p-Nitrobenzylmercaptan Platz finden.

Strakosch[2]) behauptet, das p-Nitrobenzylmercaptan unter Händen gehabt zu haben und gibt den Schmelzpunkt 140° an.

[1]) Thiele, Liebigs Annalen. 302. 259.
[2]) Strakosch, Berlin. Berichte. 5. 698.

Otto Fischer[1]) gibt keinen Schmelzpunkt an. Beide gingen am p-Nitrobenzylchlorid aus, indem sie auf dasselbe eine alkoholische Lösung von Ammonium- oder Kaliumhydrosulfid einwirken liessen. Otto Fischer gibt zu, nach dieser Methode hauptsächlich Sulfid und nur wenig Mercaptan erhalten zu haben.

Vergeblich bemühte ich mich, unter den verschiedensten Bedingungen auf diesem Wege reines Mercaptan zu erhalten, und behaupte daher mit voller Überzeugung, dass eine Darstellungsmethode nach den Angaben Strakoschs direkt unmöglich ist. Denn mein dargestelltes p-Nitrobenzylmercaptan, Schm. 52/53° (uncorr.), verändert sich sofort mit Ammoniak oder Natronlauge, indem aus alkalischer Lösung eine Abscheidung stattfindet. Dieses Ausscheidungsprodukt zeigte jedesmal je nach der Einwirkungsdauer einen anderen Schmelzpunkt, so 90°, 130° etc., und aus diesem konnte in keiner Weise mehr das Mercaptan gewonnen werden.

Die angegebenen Analysen lassen sehr leicht eine Täuschung zu, wie aus folgender Übersicht erhellt.

Nitrobenzylmercaptan $C_6H_4NO_2CH_2SH$		Nitrobenzyldisulfid $C_6H_4NO_2CH_2S-S-CH_2C_6H_4NO_2$	
$C_7 = 84$	$= 49{,}72\%$	$C_{14} = 168$	$= 50\%$
H_7	$4{,}14\%$	H_{12}	$3{,}58\%$
$N_1 = 14{,}0$	$= 8{,}25\%$	$N_2 = 28$	$= 8{,}33\%$
O_2		O_4	
$S_1 = 32$	$= 18{,}9\%$	$S_2 = 64$	$= 19{,}05\%$

Die endgültige Festlegung des p-Amidobenzylmercaptans, das, verglichen mit Fischers Amidobenzylalkohol, eine ausserordentlich grosse Reaktionsfähigkeit besitzen muss, konnte noch nicht vollständig zu Ende geführt werden; seine weitere Verarbeitung wird vorbehalten.

[1]) Otto Fischer, Berlin. Berichte. 28. 1338.

Das p-Chlorbenzylmercaptan ist in der Litteratur schon behandelt worden, doch geben Jakson[1]) und Beilstein[2]) ganz verschiedene Schmelzpunkte an, dieser 84—85°, jener 19—20°. Ich fand den letzteren richtig. Bei längerem Erwärmen des p-Chlorbenzylmercaptan mit Alkohol entsteht eine krystallisierende Verbindung, welche bei 80—85° schmilzt. Diese Verbindung muss wohl Beilstein in den Händen gehabt haben.

Ebenso figuriert in der Litteratur das p-Brombenzylmercaptan[3]) ohne Angabe irgend eines Schmelzpunktes. Ähnlich der Nitroverbindung will man dieses Mercaptan aus para-Brombenzylbromid mit alkoholischem Kaliumhydrosulfid in der Wärme erhalten haben. Es sei aber auch hier darauf hingewiesen, dass die Halogenmercaptane schon durch Alkohol in der Wärme verändert werden. Diese Darstellungsmethode scheint nach der bei dieser Arbeit gesammelten Erfahrung wohl für Sulfide und Disulfide passend zu sein, sich jedoch weniger zur Darstellung der reinen Mercaptane zu eignen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass bis jetzt noch folgende Benzylmercaptane bekannt sind:

o-Nitrobenzylmercaptan
o-Aminobenzylmercaptan } Gabriel, Posner, B. B. 28. 1025.

m-Nitrobenzylmercaptan
m-Aminobenzylmercaptan } Lutter, B. B. 30. 1068.

Von para-Chlorbenzylmercaptan waren zwei ganz auseinandergehende Schmelzpunkte angegeben.

Von para-Brombenzylmercaptan fehlte die Angabe des Schmelzpunktes.

---

[1]) Jakson and White, American Chemical Journal, 2. 167.

[2]) Beilstein, Liebigs Annalen, 116. 347. 147. 346.

[3]) Jakson and Hartshorn, American Chemical Journal, V. 268.

Da nun die ortho-Reihe sehr zu Ringschlüssen neigt und die meta-Reihe schwer zugänglich ist, blieb mir nur die para-Reihe als die zweckmässigste für meine Versuche übrig.

Über Benzylmercaptale resp. -mercaptole konnte ich keine Angaben finden.

Experimenteller Teil.

I. Die Thiolcarbaminsäure-Ester.

A. Allgemeine Darstellungsweise der Thiolcarbaminsäure-Ester.

I. Mit konzentrierter Schwefelsäure.

Je 5 g Benzylrhodanid und p-Nitrobenzylrhodanid wurden nach den Angaben Gabriel und Posner[1]) in der Kälte in 50 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und in Kältemischung acht Stunden lang der Einwirkung überlassen, doch gelang es mir nicht, auf diese Weise die gewünschten Ester zu erhalten.

Die Versuchsbedingungen wurden nun in folgender Weise variiert:

1. Konzentration der Schwefelsäure 75%—100%.
2. Zeit der Einwirkung zwei, vier, sechs, zehn, zwölf und vierundzwanzig Stunden, zwei, drei und vier Tage.
3. Temperatur — 10° bis 5°.
4. Konzentration der Lösung in 100 ccm Sschwefelsäure 10—20 g.

Das Reaktionsprodukt, welches immer eine klare Lösung darstellte, wurde auf Eis gegossen, wobei sich fast immer

[1]) Gabriel und Posner, B. B. 28. I. 10. 27.
„ „ „ B. B. 30. I. 1066.

ein Öl abschied. Kurze Einwirkungsdauer und sehr tiefe Temperatur liess die Substanz unverändert. Aus dem Öl kristallisiert oft unveränderte Substanz, und andere kristallisierende Produkte waren auf diese Weise nicht zu erhalten, trotz allen möglichen Kristallisationsversuchen. Das Öl wurde vorläufig nicht weiter untersucht.

II. Mit alkoholischer Salzsäure.

Konzentrierte wässerige Salzsäure, welche unter den verschiedensten Bedingungen mit Rhodanid in der Kälte zusammengebracht wurde, liess das Ausgangsmaterial vollständig unverändert.

Das Verfahren, welches Pinner[1]) bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Äthylrhodanid und Werner[2]) bei der Darstellung des Benzylthiolcarbaminsäure-Esters angibt, wurde nur insofern verändert, als ich mit 96 % Alkohol unter Eiskühlung arbeitete. Es ergibt sich so folgende allgemeine Darstellungsmethode der Thiolcarbaminsäure-Ester:

Man leitet in die konzentrierte 96 %ige alkoholische Lösung der Rhodanide unter Eiskühlung trockene Salzsäure bis zur vollständigen Sättigung ein, lässt die Lösung acht Tage bei niedriger Temperatur (am besten im Eisschrank) stehen, giesst sie in viel Eiswasser, wobei sich der Ester kristallinisch abscheidet und kristallisiert die Verbindung aus Alkohol mehrmals um, bis zur Konstanz des Schmelzpunktes.

1. Benzylthiolcarbaminsäure-Ester.

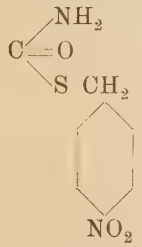
Ausgangsmaterial war Benzylrhodanid. Schm. 41°.

[1]) Pinner, B. B. 14. 1082.
[2]) Werner, Journal of the Chemical Society. 57. 292.

Dieser Schmelzpunkt stimmt mit den Angaben von Barbaglia[1]) überein, während Henry[2]) 36—38° angibt.

Benzylthiolcarbaminsäure-Ester. Schm. 125°.

2. p-Nitrobenzylthiolcarbaminsäure-Ester.



Ausgangsmaterial war p-Nitrobenzylrhodanid.

p-Nitrobenzylrhodanid aus absolutem Alkohol, mehrmals umkristallisiert, schmilzt konstant bei 86°. Henry[3]) gibt 70° an.

Aus dem Rhodanid wurde der Ester nach dem allgemeinen Verfahren dargestellt.

p-Nitrobenzylthiolcarbaminsäure-Ester kristallysiert aus absolutem Alkohol in schönen Blättchen, oft drüsenförmig gruppiert. Schm. 142/3°.

Der Ester ist in Wasser vollständig unlöslich, dagegen in fast allen Lösungsmitteln, wie Äther, Chloroform, Alkohol, Eisessig, leicht löslich.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Subst. 0,246 bei 16° t. 721 mm Barometerstand, 47 ccm N.

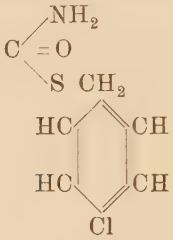
Berechnet theoretisch für $C_6 H_4 NO_2 CH_2 S CO NO_2$ 13,23% N.

---

[1]) Barbaglia, B. B. 5. 689.
[2]) Henry, B. B. 2. 637.
[3]) Henry, B. B. 2. 638.

Gefunden I: 13,34% N.
„ II: 13,27% N.

p-Chlorthiolcarbaminsäure-Ester.



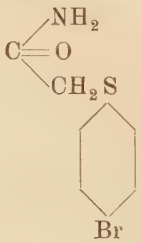
Ausgangsmaterial: p-Toluidin,[1]) welches zu p-Chlorbenzylchlorid und dieses zu Rhodanid[2]) verarbeitet wurde. Der Ester, nach der allgemeinen Methode dargestellt, kristallisiert aus absolutem Alkohol in schönen Prismen mit paralleler Auslöschung und einem Doma von ca. 65°. p-Chlorbenzylthiolcarbaminsäure-Ester, Schm. 136° (unkorr.). ist in Wasser unlöslich, dagegen in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Stickstoffbestimmung.

Angew. Substanz 0,2626 bei 18° t. 715 mm Barometerstand. 17 ccm N.

Berechnet für $C_6H_4ClCH_2SCONH_2$:
theoretisch: 6,943% N. Gefunden: 7,038% N.

p-Brombenzylthiolcarbaminsäure-Ester.



[1]) Gattermann, B. B. 23. 1218.
[2]) Jakson & Field, Americ. Journ. II, 91.

Ausgangsmaterial: p-Toluidin wurde zu p-Brombenzylbromid und dieses zu Rhodanid verarbeitet, aus letzteren der Ester nach der ebenerwähnten Methode dargestellt.

p-Brombenzylthiol-Ester fällt aus der mit Salzsäuregas gesättigten Lösung in Kristallen beim Verdünnen mit Eiswasser aus. Die Kristalle sind mit denjenigen des Chlorbenzylthiolcarbaminsäure-Esters isomorph. Die Löslichkeit ist dieselbe wie bei der Chlorverbindung. Schm. 150/151° (unkorr.)

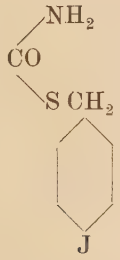
Stickstoffbestimmung.

Angew. Subst. 0,298 bei 17°. 721 mm Barometerstand. 16,2 ccm N.

Berechnet für $C_6H_4BrCH_2SCONH_2$:

theoretisch: 5,69% N. Gefunden: 5,963% N.

p-Jodbenzylthiolcarbaminsäure-Ester.



Ausgangsmaterial: p-Toluidin, p-Jodbenzylbromid und aus letzterem Rhodanid.

Das p-Jodbenzylrhodanid wurde, wie schon angegeben, nach der allgemeinen Methode zum Ester verarbeitet.

Der Ester scheidet sich beim Eingiessen der Lösung in Eiswasser kristallinisch ab, aus absolutem Alkohol kristallisiert er nach demselben System wie das Chlor- und Bromderivat, die Löslichkeit stimmt auch mit beiden vollkommen überein.

p-Jodbenzylthiolcarbaminsäure-Ester bildet gelblichweisse Kristalle. Schm. 175/176° (unkorr.).

Stickstoffbestimmung.

Angew. Subst. 0,2402 bei 18°. 720 mm Barometerstand. 11,2 ccm N.

Berechnet für $C_6 A_2 J CH_2 S CO NH_2$:
theoretisch: 4,87 % N.
Gefunden: 5,092 % N.

p-Carboxylbenzylthiolcarbaminsäure-Ester.

Ausgangsmaterial: p-Tolunitril wurde zu p-Cyanbenzylchlorid,[1]) aus diesem das p-Cyanbenzylrhodanid,[2]) welch' letzteres den Ester lieferte durch Behandeln mit Salzsäure in der angegebenen Weise. Die Cyangruppe ist durch die alkoholische Salzsäure, wie die Stickstoffbestimmung zeigt, zur Carboxylgruppe verseift.

p-Carboxylbenzylthiolcarbaminsäure-Ester verhält sich in Bezug auf Löslichkeit und Kristallisation genau wie die Halogenderivate. Er bildet schöne glänzende Blättchen, unterm Mikroskop deutlich als Prismen zu erkennen.

Stickstoffbestimmung.

Angew. Subst. 0,2146 bei 16 h. 721 mm Barometerstand. 13 ccm N.

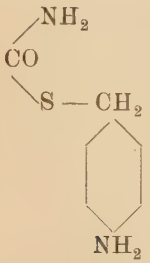
Berechnet für $C_6 H_4 COOH CH_2 S CO NH_2$:
theoretisch: 6,49 %.
Gefunden I: 6,76 % N.
„ II: 6,69 % N.

während für $C_6 H_4 CN CH_2 S CO NH_2$ der Stickstoffgehalt theoretisch 14,61 % beträgt.

---

[1]) Mellinghoff, B. B. 22. 3208.
[2]) Nathan Moses, B. B. 33. 2623.

p-Amidobenzylthiolcarbaminsäure-Ester.



p-Nitrobenzylthiolcarbaminsäure-Ester wurde in Eisessig, welcher vorher mit trockenem Salzsäuregas vollständig gesättigt worden war, gelöst. Zur Reduktion der Nitrogruppe wurde in diese Lösung bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur mehrfach gereinigter Zinkstaub so lange eingetragen, bis eine Probe, mit Alkali im Überschuss versetzt, keine Gelbfärbung mehr zeigte. (Charakteristische Färbung für den Nitro-Ester.) Ich saugte dann rasch die durch vorsichtigen Ätherzusatz ausgeschiedene weisse Masse ab, löste letztere in Wasser, übersättigte sie mit Natriumacetat, zog sie mit Äther aus. Durch Einleiten von trockener Salzsäure in den ätherischen Auszug scheidet sich die Verbindung kristallinisch ab.

B. Verhalten der Thiolcarbaminsäure-Ester.

I. Thiolcarbaminsäure-Ester als Pseudosäuren.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Thiolcarbaminsäure-Esters in der Kälte mit alkoholischer Lösung von Quecksilberchlorid, Bleiacetat, Zinkacetat, Silbernitrat etc., so tritt erst nach einigen Minuten, wie im theoretischen Teil schon erwähnt, Reaktion ein; die anfangs klare Lösung trübt sich schnell, indem ein weisser Niederschlag entsteht. Erwärmt man das Gemisch gelinde, so entsteht der Niederschlag fast augenblicklich.

Die alkoholische Lösung der Thiol-Ester ist gegen Lakmus, Curcuma, Phenolphtalein vollständig neutral, jedoch veranlasste mich ihr auffallendes Verhalten gegen Alkali und Säure zu folgenden Versuchen.

Qualitative Versuche: ca. 0,5 g sämtlicher Ester in Alkohol gelöst, blieben neutral auch nach Zusatz von etwa 20 Tropfen $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge, nachdem nur eine vorübergehende alkalische Reaktion aufgetreten war. Diese vorübergehende alkalische Reaktion verschwindet am langsamsten bei dem Carboxylderivat. Die so erhaltenen neutralen Salzlösungen bleiben noch neutral auf Zusatz von ca. 10 Tropfen $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure.

Zur Bestimmung der Reaktion wurde blaues und rotes Lakmus- und Curcuma-Papier benutzt; es zeigte sich, dass Phenolphtalein, Lakmus und Curcuma den Estern gegenüber eine verschiedene Empfindlichkeit besitzen.

Quantitative Versuche:

a) Benzylthiolcarbaminsäure-Ester.

Angewandte Substanz: 0,095 g in alkoholischer Lösung, mit Phenolphtalein als Indikator, brauchten 6 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge, bis zur schwach roten Färbung.

Berechnet: Benzylthiolcarbaminsäure-Ester.

$$168 : 1000 = 0{,}095 : x$$

$x = 5{,}7$ ccm, gebraucht 6 ccm $^1/_{10}$ Norm.-K OH.

Beim Zusatz von $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure zur Neutralsalzlösung verschwindet die saure Reaktion zunehmend langsam und wurde deshalb der quantitative Verlauf nicht abgewartet.

b) p-Nitrobenzylthiolcarbaminsäure-Ester.

1. Angewandte Substanz 0,6 Ester, mit Lakmustinktur als Indikator, mit $^1/_{10}$ Normal-K OH bis zur schwach alkoholischen Reaktion titriert; gebraucht 17 ccm, berechnet 28 ccm.

Bei der Berechnung wurde angenommen, dass ein Molekül Alkali mit einem Molekül Ester reagiert.

2. Angewendet 0,05 g Ester, ohne Indikator, bis zur Gelbfärbung mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge titriert; gebraucht 2,25 ccm, berechnet 2,3 ccm.

3. Angewendet 0,07 g Ester, Phenolphtalein als Indikator, gebraucht 5,4 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge, berechnet 5,6 ccm. (1 Molekül KOH auf 2 Molekül Nitro-Ester.)

4. Angewendet 0,05 g Ester in derselben Weise wie Versuch 3; gebraucht 5,15 ccm, berechnet 4,6 ccm.

Von einer Titration der Neutralsalzlösungen wurde infolge der trägen Einwirkung Abstand genommen.

c) para-Carboxylbenzylthiolcarbaminsäure-Ester.

1. Angewandte Substanz 0,065 g Ester, Lakmus als Indikator; gebraucht 1,4 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge, berechnet 3 ccm, wurde nicht bis zum Endpunkt der Reaktion titriert, da die alkalische Reaktion sehr langsam (erst nach Stunden) verschwand.

2. Angewendet 0,077 g Ester, Phenolphtalein als Indikator; gebraucht 4,6 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge, berechnet 3,7 ccm, der Endpunkt war nicht deutlich zu erkennen.

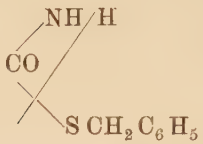
3. Angewendet 0,19 g Ester, Indikator wie bei Versuch 2; gebraucht 10,5 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge, berechnet 9 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge.

4. Die Neutralsalzlösung von Versuch 1 zu titrieren, konnte nicht bis zum Schluss fortgesetzt werden, da die saure Reaktion äusserst langsam verschwand.

II. Verhalten der Thiolcarbaminsäuren beim Erhitzen.

Benzylthiolcarbaminsäure zerfällt sowohl bei der Destillation im Vacuum als auch beim Erhitzen auf 130—140°

im Einschmelzrohr glatt in Benzylmercaptan und Cyanursäure.



$$= HCNO + C_6H_5CH_2SH$$

Dieselbe Zersetzung erleiden das Carboxyl- und die Halogen-Derivate unter den gleichen Bedingungen. Während nun das p-Nitroderivat im Einschmelzrohr bei 150° eine direkte Zersetzung erleidet, lässt sich das betreffende Mercaptan wohl durch vorsichtige Destillation im Vacuum gewinnen, doch war hier kein reines Produkt zu erhalten, da nebenbei immer Sulfid und Disulfid trotz aller angewandten Vorsichtsmassregeln auftraten.

Die so erhaltenen Mercaptane gaben mit gelbem Quecksilberoxyd sofort weisses Quecksilbermercaptid, mit Bleihydroxyd gelbes Bleimercaptid.

Die heisse, wässrige Cyanursäure-Lösung gab mit sehr verdünntem ammoniakalischem Kupfersulfat beim Abkühlen einen feinen, amethystfarbenen, kristallinischen Niederschlag; eine dieser Säure charakteristische Reaktion. Ferner liess sich auch Ammoniak, durch Zersetzung der Cyanursäure enstanden, durch die gebräuchlichen Reagentien leicht nachweisen.

III. Diazotierungs-Versuche der Thiolcarbaminsäure-Ester.

Die Diazotierungsversuche der Thiolcarbaminsäuren wurden unter den verschiedensten Bedingungen (Lösungsverhältnis, Konzentration, Einwirkungsdauer, Temperatur etc.) ausgeführt, doch wurde jedesmal der Ester unverändert, entweder aus Wasser oder durch Ausäthern fast quantitativ zurückerhalten.

Versuchsbedingungen:

a) Mit wässeriger Natriumnitritlösung.

0,5 g Ester, in 10 ccm Eisessig gelöst, wurden mit der berechneten Menge von Normal-Natriumnitritlösung unter Eiskühlung bei fortwährendem Umrühren versetzt und etwa zwölf Stunden in der Kälte der Einwirkung überlassen.

b) Mit Normal-Natriumnitritlösung in Glycerin.

Einwirkungsdauer zwölf, vierundzwanzig, achtundvierzig Stunden; sonst wie Versuch a.

c) Mit wässeriger Normal-Natriumnitritlösung bei Gegenwart von Phosphorsäure.

Einwirkungsdauer wie bei Versuch b angegeben, sowohl in Kältemischung, als auch bei gewöhnlicher Temperatur.

d) Mit Salzsäure gesättigter Amylnitratlösung.

Einwirkungsdauer, Temperatur etc. wurde auch hier nach den verschiedensten Richtungen hin ohne Erfolg verändert.

II. Die Mercaptane.

I. Die Zinkmercaptide.

Allgemeine Darstellungsmethode der Zinkmercaptide aus den Thiolcarbaminsäure-Estern.

Die alkoholische Lösung der Thiolcarbaminsäure-Ester wird mit Zinkacetat etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in viel Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag abgesaugt, zunächst mit warmem Wasser zur Entfernung der Cyanursäure, des überschüssigen Zinkacetats etc., dann mit Alkohol und endlich mit wenig Äther nachgewaschen. Im Filtrat lässt sich sowohl Cyanursäure durch die vorher erwähnte Kupfersulfat-Reaktion als

auch Ammoniak leicht nachweisen. Die so dargestellten Zinkmercaptide sind alle mikrokristallinische Pulver in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol etc. unlöslich.

Es gelang mir also auf diese Weise unter Umgehung des sonst so unangenehmen Mercaptan-Geruches aus den Thiolcarbaminsäure-Estern direkt in die betreffenden Zinkmercaptide rein darzustellen.

Dargestellt wurden nach dieser Methode:

1. Zinkbenzylmercaptid, weisses, kristallinisches, fast geruchloses Pulver.
2. p-Nitrobenzyl-Zinkmercaptid, gelbliches, weisses Pulver, ohne Geruch.
3. p-Chlorbenzyl-Zinkmercaptid, weisses, geruchloses, kristallinisches Pulver.
4. p-Brombenzyl-Zinkmercaptid, weisses, geruchloses, kristallinisches Pulver.
5. p-Jodbenzyl-Zinkmercaptid, weisses, geruchloses, kristallinisches Pulver.
6. p-Carboxyl-Zinkbenzylmercaptid, weisses, kristallinisches Pulver, ohne Geruch.

II. Die Mercaptane aus den betreffenden Zinkmercaptiden.

1. p-Nitrobenzylmercaptan.

Zunächst wurde versucht, das p-Nitrobenzylmercaptan nach den Angaben Strakosch[1]) darzustellen aus p-Nitro-

[1]) Strakosch, B. B. 5. 698.

benzylchlorid mit alkoholischem Kalium- und Ammoniumhydrosulfid.

Da nun unter genauester Befolgung der Angaben Strakosch das gewünschte Mercaptan nicht erhalten wurde, änderte ich die Bedingungen nach den verschiedensten Richtungen hin. So wurden sowohl die Versuche in der Kälte unter Eiskühlung, als auch bei gewöhnlicher Temperatur und in der Wärme ausgeführt. Ich goss die konzentrierte, alkoholische Kalium- oder Ammoniumhydrosulfid-Lösung in die Lösung von p-Nitrobenzylchlorid; dasselbe machte ich auch in umgekehrter Weise.

Die zahlreichen Versuche, welche ich in dieser Richtung nun ausführte, schieden stets Kristalle aus, welche sich in Alkohol ziemlich leicht lösten, deren Schmelzpunkt[1]) zwischen 90 und 160° beständig schwankte. Unter dem Mikroskop waren deutlich zweierlei Kristalle zu erkennen, jedoch gelang es mir trotz zahlreicher Bemühungen nicht, eine Trennung zu erzielen, da beide Kristalle dieselbe Löslichkeit etc. zeigten.

Mit Quecksilberoxyd und Bleihydroxyd reagierte das Gemisch nur sehr wenig.

Eine Schwefelbestimmung, welche vielleicht irgend einen Anhaltspunkt zur Identifizierung hätte geben können, brachte, wie aus nachfolgenden Analysen leicht ersichtlich ist, keine Aufklärung:

	Schwefel
Berechnet theoretisch für p-Nitrobenzylmercaptan .	18,9 %
„ „ „ p-Nitrobenzyldisulfid . .	19,05 %
„ „ „ p-Nitrobenzylsulfid . .	10,28 %

Analyse. 1. angew. Subst. 0,2262, gef. $BaSO_4$ 0,3190 = 19,33 %
„ 2. „ „ 0,2452, „ „ 0,3462 = 18,95 %

[1]) Otto Fischer, B. B. 28. 1338.

p-Nitrobenzyl-Zinkmercaptid wurde mit konzentrierter Salzsäure zersetzt, das Mercaptan schied sich kristallinisch ab. Aus absolutem Alkohol kristallisiert das p-Nitrobenzylmercaptan in glänzenden Blättchen, dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Äether, Chloroform, Benzol, Ligroin etc. p-Nitrobenzylmercaptan schmilzt bei 52—53° (unkorr.).

Stickstoffbestimmung.

Angewandte Substanz 0,1996 bei 18° t., 718,4 mm bei 15,4 ccm N.

Berechnet theoretisch für $C_6H_4NO_2CH_2SH$. 8,28% N., gefunden 8,42% N.

p-Chlorbenzylmercaptan.

Zersetzt man p-Chlorbenzyl-Zinkmercaptid mit konzentrierter Salzsäure, so scheidet sich das Mercaptan als Öl ab, in Kältemischung wird es fest. Aus absolutem Alkohol kristallisiert es in schönen Blättchen, Schmelzpunkt 19—20°.

p-Chlorbenzylmercaptan löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin etc., riecht ein wenig unangenehm.

p-Brombenzylmercaptan.

Scheidet sich bei der Zersetzung des entsprechenden Zinkmercaptids bei gewöhnlicher Temperatur als Öl, in Kältemischung in Blättchen ab.

p-Brombenzylmercaptan[1]) ist mit Wasserdämpfen flüchtig, leicht löslich in den gewönlichen Lösungsmitteln, kristallisiert aus absolutem Alkohol in glänzenden Blättchen. Schmelzpunkt 27/28°.

Theoretisch berechnet für $B_6 H_4 Br CH_2 SH$.

$C_7 = 84$		
$H_7 = 7$		Gefunden:
$Br_1 = 80 = 39{,}41\,\%$		39,26 % Br.
$S = 32 = 15{,}40\,\%$		15,24 % S.
203.		

p-Jodbenzylmercaptan.

Das p-Jodbenzylmercaptan scheidet sich beim Zersetzen des zugehörigen Zinksalzes in Kältemischung kristallinisch aus. Aus absolutem Alkohol umkristallisiert, bildet es lange Nadeln von gelblich-weisser Farbe von nicht unangenehmem Geruch, in allen Lösungsmitteln leicht löslich. Schm. 30°. Durch längeres Behandeln mit Alkohol tritt Oxydation ein, es entsteht leicht Sulfid und Disulfid.

Analyse:

Berechnet theoretisch für $C_6 H_4 J CH_2 SH$:

$C_7 = 84$		Gefunden:
$H_7 = 7$		
$J = 126{,}85 = 50{,}82\,\%$		50,41 % Jod
$S = 32 = 12{,}80\,\%$		12,72 % Schwefel
249,85		

[1]) Jakson and White, American Chem. Journ. 5. 268.

p-Carboxylbenzylmercaptan.

Bei der Zersetzung des betr. Zinkmercaptides scheidet sich p-Carboxylbenzylmercaptan als Öl ab. Mit Äther aufgenommen, mit Wasser zur Entfernung der Salzsäure gut gewaschen und zur Analyse im Vacuum getrocknet, erscheint das p-Carboxylbenzylmercaptan als eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei + 7° erstarrt und bei 9—10° schmilzt.

Analyse:

Theoretisch berechnet für $C_6H_4COOH\,CH_2SH$:

$C_8 = 96$	Gefunden:
$H_8 = 8$	
$O_2 = 32$	
$S = 32 = 20{,}41$ Schwefel	20,28% Schwefel.

III. Kondensations-Versuche der Zinkmercaptide mit Aldehyden und Ketonen.

1. Zinkbenzylmercaptid.

a) mit Formaldehyd:

Zinkbenzylmercaptid wurde mit Formaldehyd im Klarschuss eine Stunde mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte stehen gelassen. In Wasser gegossen, scheidet sich das Reaktionsprodukt in Form eines unangenehm riechenden Öles ab, welches mit gelbem Quecksilberoxyd nicht mehr reagierte.

b) Mit Aceton:

Aceton wurde in derselben Weise wie Formaldehyd behandelt. Das Produkt war ebenfalls ein Öl von charakteristischem Geruch.

c) Mit Methyläthylketon:

In derselben Weise erhielt ich ein Öl von demselben Geruch.

d) Mit Benzaldehyd:

Ein Öl von den gleichen Eigenschaften.

e) Mit Dextrose:

Nach den Angaben E. Fischers[1]) wurden 2 g Traubenzucker in 2,3 g konzentr. alkoholischer Salzsäure gelöst. Zu dieser Lösung wurde fein gepulvertes Zinkbenzylmercaptid zugegeben und kurze Zeit geschüttelt. die Lösung, etwa nach einer Stunde in Wasser gegossen, gab einen reichlichen Niederschlag von Glucosebenzylmercaptal. Schm. 133°, welchen E. Fischer fand.

2. p-Nitrobenzyl-Zinkmercaptid.

a) Mit Formaldehyd:

Lässt man p-Nitrobenzyl-Zinkmercaptid in mit Salzsäuregas vollständig gesättigtem absolutem Alkohol mit Formaldehyd einige Stunden stehen, so scheidet sich das Kondensationsprodukt in langen, gelblichen Prismen ab, der Körper besitzt einen eigentümlichen Geruch. Schm. 120° (unkorr.).

b) Mit Aceton:

Schüttelt man salzsaure alkoholische Lösung des p-Nitrobenzyl-Zinkmercaptids einige Zeit mit Aceton im Überschuss, so scheidet sich das Reaktionsprodukt kristallinisch ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol war der Schmelzpunkt bei 141/2° konstant.

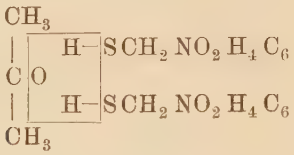
---

[1]) E. Fischer, B. B. 29. (1) 551.

p-Nitrobenzylmercaptol leicht löslich in absolutem Alkohol, Äther, Chloroform etc., kristallisiert aus absolutem Alkohol in oft sternenförmig gruppierten Nadeln. Das Mercaptol hat den allen Mercaptolen charakteristischen Geruch.

Analyse:

Theoretisch berechnet für:



7,43% Stickstoff.

Angew. Subst. 0,1724.

Bei 24% t., 721 mm Barometerstand, 12,2 ccm N
= **7,516%** Stickstoff.

c) Mit Methyläthylketon.

Methyläthylketon wurde in derselben Weise wie Aceton zur Kondensation gebracht, der entstandene Körper bildet ebenfalls aus Alkohol Nadeln.

Schm. 79/80° (unkorr.).

d) Mit Benzaldehyd:

Versetzt man die alkoholische salzsaure Lösung des p-Nitrobenzyl-Zinkmercaptides mit Benzaldehyd, so scheidet sich das Benzaldehydmercaptal beim Schütteln sofort kristallinisch in schönen Blättchen mit Doppelbrechung aus. Schm. 138° (unkorr.). Benzaldehydmercaptal ist vollständig unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Alkohol, jedoch leicht in Chloroform.

e) Mit Dextrose:

2 g Traubenzucker wurden in konzentr. alkoholischer Salzsäure gelöst, in diese Lösung wurde das Zinkmercaptid eingetragen und das Ganze längere Zeit geschüttelt; es war

nicht möglich, ein kristallisierendes Kondensationsprodukt zu erhalten.

Da auch alle anderen Kondensations-Versuche mit Dextrose unter den verschiedensten Abänderungen kein günstigeres Resultat lieferten, wurde von weiteren Bemühungen nach dieser Richtung vorläufig Abstand genommen.

Mit den anderen Zinkmercaptiden konnten infolge Mangels an Substanz keine grösseren Versuche angestellt werden, doch scheinen auch die Halogenderivate glatt mit den Aldehyden zu reagieren, wie kleinere Reaktionen es glaublich machten.

IV. Versuche zur Kondensation des Benzylmercaptans mit Dextrose unter Ausschluss der hydrolysierend wirkenden Salzsäure.

Zunächst versuchte ich Dextrose mit Benzylmercaptan unter Ausschluss chemischer Kondensationsmittel nur unter Druck zu kondensieren.

Zu diesem Zweck wurden die Mercaptane mit Dextrose im Einschmelzrohr bis annähernd zum Schmelzpunkt der letzteren erhitzt. Die Zeitdauer wurde verschiedentlich geändert. Bei allen ausgeführten Versuchen war keine Reaktion eingetreten.

Sodann wurde Benzylmercaptan mit Dextrose im Vacuum erhitzt, — ohne Erfolg.

Bei den weiteren Versuchen mussten nun chemische Kondensationsmittel in Betracht gezogen werden und zwar nur solche, welche keine hydrolysierende Wirkung ausüben. Die Anzahl derselben war daher ziemlich beschränkt, auch konnte das sonst viel angewendete Zinkchlorid, welches mit Mercaptan Mercaptid bildet, nicht berücksichtigt werden.

Die Reaktionen wurden in Einschmelzröhren oder in Druckflaschen ausgeführt und ganz allgemein folgende Versuchsbedingungen eingehalten:

Dextrose mit Natriumacetat etc. zusammengerieben mit Mercaptan,

Dextrose, absoluter Alkohol, Mercaptan,

Dextrose, wasserfreies Glyzerin, Mercaptan,

Dextrose, absoluter Alkohol, Mercaptan, Natriumacetat etc.,

Dextrose, Glyzerin, Mercaptan, Natriumacetat (oder Kaliumacetat oder Calciumchlorid).

Schliesslich wurden alle Versuche wiederholt unter Zusatz von Kieselguhr, die nach Wendt[1]) ganz bedeutend die Kondensationswirkung erhöhen soll.

Die Temperatur variierte von 100—135°, die Zeit von zwei bis acht Stunden, das Mercaptan wurde sowohl in der berechneten Menge als auch im Überschuss angewandt.

Das Resultat war überall ein negatives, hie und da trat geringe Zersetzung ein; in keinem Fall war eine durchgreifende Veränderung — Verschwinden der Mercaptane unter Bildung kristallisierender Mercaptale — zu konstatieren.

---

[1]) Wendt, Deutsches Reichs-Patent 75455.

München,
Laboratorium für angewandte Chemie der Kgl. Universität.

Lebenslauf.

Ich, Laurenz Waters, kotholischer Konfession, wurde am 6. Mai 1877 zu Amern, St. Anton, Niederrhein geboren, als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Peter Matthias Waters. Nach dem Besuche des Progymnasiums in Viersen, widmete ich mich der Pharmazie. Nach beendeter Lehr- und Konditionszeit bezog ich Herbst 1900 die technische Hochschule zu München und Ostern 1901 die Ludwig-Maximilians-Universität daselbst, machte am 23. Oktober 1902 mein pharmazeutisches Staatsexamen, Mai 1903 das Verbandsexamen und 27. Juli 1904 bestand ich das Examen rigorosum.